

**Production method for ferroelectric film of bismuth titanate****Publication number:** CN1090428**Publication date:** 1994-08-03**Inventor:** HONG WANG (CN); MIN WANG (CN); LIWEI FU (CN)**Applicant:** UNIV SHANDONG (CN)**Classification:**

- International: C04B35/46; C23C16/00; H01L41/187; H01L41/24;  
 C04B35/46; C23C16/00; H01L41/18; H01L41/24;  
 (IPC1-7): H01L41/24; C04B35/46; C23C16/00;  
 H01L41/187

- european:

**Application number:** CN19931010243 19930115**Priority number(s):** CN19931010243 19930115**Report a data error here****Abstract of CN1090428**

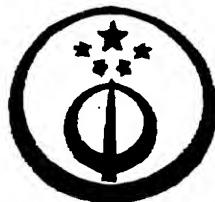
An ordinary-pressure organo-chemical gas deposition process is used to heat and volatilize Ti and Bi sources. Nitrogen as carrier carries volatilized Ti and Bi into growing chamber while nitrogen and oxygen are led into it to make up a film on substrate in the chamber, which features high uniformity and compactness, no crack and better ferroelectric and electrooptical performance. It is suitable to make ferroelectric storage, electrooptical device and ferroelectric-superconducting composite device.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1090428A



## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93110243.X

[43]公开日 1994年8月3日

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

H01L 41/24

[22]申请日 93.1.15

[71]申请人 山东大学

地址 250100山东省济南市山大南路27号

[72]发明人 王 弘 王 民 付丽伟  
余 立 尚淑霞 王晓林

[74]专利代理机构 山东大学专利事务所

代理人 许德山

H01L 41/187 C04B 35/46  
C23C 16/00

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 钛酸铋铁电薄膜的制备方法

[57]摘要

一种钛酸铋铁电薄膜的制备方法，采用常压有机化学气相沉积工艺将钛源和铋源加热挥发，用氮气为载气携带挥发钛源和铋源通入生长室时，同时氮气和氧气通入生长室内，生长室内放有衬底，在常压加热情况下，在衬底上制得薄膜，该方法工艺简单，方便，薄膜生长周期短，制得的薄膜均匀，致密、无微裂，且铁电性能及电光性能良好，可用于制作铁电存储器和电光器件及铁电超导复合器件。

(BJ)第 1456 号

BEST AVAILABLE COPY

## 权 利 要 求 书

1. 一种钛酸铋铁电薄膜的制备方法，选用单晶硅Si(100)，或二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，作衬底；以氮气为稀释气体和载气；选钛源为异丙氧基钛( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ )或钛酸正丁酯；铋源为三苯基铋( $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )；氧气为氧化剂，其特征是将钛源和铋源分别放入钛源挥发器和铋源挥发器中加热使其挥发，用载气氮分别携带挥发的钛源和铋源，经流量控制器通入放置有衬底的薄膜生长室内，同时经流量控制器分别将稀释气体氮和氧气通入生长室内，通气时生长室温度加热至500℃-650℃，生长时间为20-120分钟，整个过程在常压状态下进行，随后停止加热、通气，自然冷却至室温，在衬底上制成薄膜。
2. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征为所述的钛源为异丙氧基钛时，钛源挥发器加热温度为45-50℃。
3. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征是所述的钛源为钛酸正丁酯时，钛源挥发器加热温度为125-150℃。
4. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征为所述的铋源挥发器加热温度为145-175℃。
5. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征是所述用氮气携带挥发的钛源流量控制在100-250毫升/分钟。
6. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征是所述的用氮气携带挥发的铋源流量控制在100-600毫升/分钟。
7. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征是所述的通入生长室的稀释氮气流量控制在300-800毫升/分钟。
8. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征是所述的通入生长室的氧气流量控制在100-700毫升/分钟。
9. 根据权利要求1所述的薄膜制备方法，其特征是所述的衬底材料可选用 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 超导单晶。

# 说 明 书

## 钛酸铋铁电薄膜的制备方法

本发明涉及一种钛酸铋铁电薄膜的制备方法，具体讲是利用常压金属有机化合物汽相沉积 (APMOCVD) 工艺制备钛酸铋铁电薄膜的方法。

钛酸铋 ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) 薄膜具有优良的铁电性质和电光性质，可用于制作铁电存贮器，电光器件，光存贮显示器等，在微电子、光电子及集成光学诸领域有广泛的应用前景。钛酸铋薄膜的制备较早采用的是射频溅射法 [见 "Ferroelectric thin film"，Condensed Matter News, 1992, Vol. 1, No. 5]，其缺点是薄膜生长时衬底温度较高 (达675℃以上)；生长速度慢 (10-50Å/分钟)；不便于大面积生长；薄膜组份均匀性及微结构欠佳。金属有机化合物汽相沉积 (MOCVD) 是较先进的制备薄膜的方法，已广泛地应用于半导体薄膜的生长及超晶格器件的制备。最近报道了低压MOCVD 制备钛酸铋薄膜的方法 [见 J. Crystal Growth 107 (1991) 712]，该方法要求低压，故需抽真空系统及低压控制系统，因而设备较复杂，造价较高，操作程序多。常压 MOCVD方法的优点是可精确控制薄膜组份；能大面积的制备均匀的薄膜；可降低衬底温度，提高生长速度，且所用设备简单，易于实现商品化生产，目前，利用常压MOCVD方法制备钛酸铋薄膜以及采用  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca Cu}_2\text{O}_x$  超导单晶体衬底尚无先例。

本发明目的是试图以常压MOCVD方法制备钛酸铋铁电薄膜。

本发明是按如下方式来实现的：选用单晶硅Si(100)，或  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca Cu}_2\text{O}_x$  超导单晶 (001) 或二氧化硅  $\text{SiO}_2$  作衬底，将衬底置于生长室内，加热至600至650℃，并通入稀释气体氮气，流量由流量控制器控制在300-800毫升/分钟，二分钟后用气流切换阀切断通向生长室的气流，气流从旁路进入尾气处理装置，选金属有机源为异丙氧基钛 [ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ]，将其放入钛源挥发器中；铋源选三苯基铋 [ $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ]，放入

钽源挥发器中，加热钽源挥发器至 $45^{\circ}\sim 65^{\circ}\text{C}$ ，并通入载气氮气携带挥发的异丙氧基钛，流量控制在100~250毫升/分钟；加热铋源挥发器至 $145^{\circ}\sim 175^{\circ}\text{C}$ ，通入载气氮气携带挥发的三苯基铋，且控制流量在100~500毫升/分钟；氧化剂氧气流量控制在100~700毫升/分钟。当温度和各路气流量稳定后，用气流切换阀把所有气流同时引入生长室，整个系统处于常压状态，开始生长薄膜，待20~120分钟之后，可生长出 $0.4\sim 2\mu\text{m}$ 厚的钛酸铋铁电薄膜，然后停止加热，自然冷却至室温，即可取出。载气和稀释气体氮可用氩气代替；钽源也可选用钛酸正丁酯( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )，此时钽源挥发器加热温度应为 $125^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ；衬底材料也可选用超导薄膜 $\text{YBCO/SrTiO}_3$ 。

利用本发明方法生长钛酸铋铁电薄膜可降低衬底温度；生长速度快，速度可达 $200\sim 600\text{A}/\text{分钟}$ ，使生长时间大大缩短；且设备简单，勿需低压控制及抽真空系统，从而使成本降低。该发明工艺简便、稳定，制备的薄膜组份均匀，致密、无微裂；薄膜铁电性能和电光性能良好。

#### 本发明实施例如下：

- 采用 $\text{Si}(100)$ 单晶衬底，生长室温度(即衬底温度) $510^{\circ}\text{C}$ ，Bi源(三苯基铋)挥发器温度 $165^{\circ}\text{C}$ ，其载气氮流量110毫升/分钟，Ti源(异丙氧基钛)挥发器温度 $50^{\circ}\text{C}$ ，其载气氮流量100毫升/分钟，氧气流量150毫升/分钟，稀释气体氮流量400毫升/分钟，生长时间30分钟，得到厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 的薄膜。
- 采用 $\text{SiO}_2$ 衬底，生长室温度(衬底温度) $650^{\circ}\text{C}$  Bi源挥发器温度 $170^{\circ}\text{C}$ ，其载气氮流量300毫升/分，Ti源(异丙氧基钛)挥发器温度 $60^{\circ}\text{C}$ ，其载气氮流量200毫升/分钟，氧气流量600毫升/分钟，稀释气氮流量800毫升/分钟，生长40分钟，可得 $2\mu\text{m}$ 的薄膜。
- 用 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ 超导单晶作衬底，生长室温度为 $550^{\circ}\text{C}$ ，Bi源挥发

器温度160℃，其载气氮流量150毫升/分钟；Ti源钛酸正丁酯挥发器温度135℃，其载气氮流量125毫升/分钟；氧气流量300毫升/分钟，稀释氮气流量500毫升/分钟；生长1小时，得到 $1.2\mu\text{m}$ 的薄膜。

4. 采用 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 单晶(001)切片作衬底，生长室温度500℃，Bi源挥发器温度150℃，其载气氮流量200毫升/分钟；Ti源(钛酸正丁酯)挥发器温度130℃，其载气氮流量110毫升/分钟；氧气流量400毫升/分钟，稀释气氮流量500毫升/分钟，生长时间1.6小时，可得 $1.8\mu\text{m}$ 厚薄膜。

图1是本发明方法的工艺流程图，其中1是载气氮(或氮)气源，2是氧气源，3是钛源挥发器，4是钽源挥发器，5~8是气体流量控制器，9是气流切换阀，10是生长室，11是尾气处理器，12是衬底，13是旁路管道。

## 说 明 书 附 图

